

# 途上国における飲料水問題の解決に向けた再生可能・ 低コスト多孔質浄水フィルター用セラミックスの開発

筑波大学 数理物質系物質工学域 鈴木義和

Development of Recyclable and Low-Cost Porous Water-Purification Filter Ceramics for  
Solving Drinking Water Problems in Developing Countries

Yoshikazu Suzuki

Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

本研究では、世界規模の問題となっている安全・安心な飲料水の不足を解決することを目指し、再生可能・低コストの多孔質浄水フィルター用セラミックスを開発することを目的とした。具体的には、細菌や原虫等(数ミクロン径)を除去可能な細孔構造を有し、一般家庭で簡便に再生可能な多孔質浄水フィルターの試作を行った。塩基性炭酸マグネシウムおよび4種類の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 源を原料とし、反応焼結法を用いることで、細孔構造が制御された多孔質 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ フィルターを作製した。出発原料に $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $\text{AlOOH}$  ( $0.1\ \mu\text{m}$ )を用いた試料では、特に良好なフィルター性能が得られた。

In this research, we aimed to solve the shortage of safe and reliable drinking water, which is a global problem, and aimed to develop recyclable and low-cost porous water-purification filter ceramics. Specifically, a porous water purification filter was produced, which has a pore structure capable of removing bacteria, protozoa and the like (several microns in diameter) and can be easily regenerated in households. Using basic magnesium carbonate and 4 kinds of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sources as raw materials and using the reaction sintering method, porous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  filters with controlled pore structure were produced. Particularly good filter performance was obtained with samples using  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{AlOOH}$  ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) as starting materials.

## 1. はじめに

現在、世界各地で深刻な飲料水不足が問題となっている。安全な飲料水を口にできない人々は、世界人口の1割以上、約10億人に達しており、このうち、43%はサハラ砂漠以南の南アフリカ、47%はアジア諸国の農村部の貧しい人々となっている。汚染された水を口にしたことにより、下痢による脱水症状で亡くなる児童は年間150万人と報告されている<sup>1)</sup>。主な原因は、飲料水中の細菌類であり、下痢以外にも多くの感染症を引き起こしている。最近では、個別家庭レベルでの浄水を目指し、University of VirginiaのNPOであるPureMadiが粘土質のポット型フィルターの生産を行っている<sup>2)</sup>。南アフリカでの実証試験も行っている素晴らしいプロジェクトであるが、熱処理再生や微生物除去性能については、まだまだ改善の余地があった。

本研究では、世界規模の問題となっている安全・安心な飲料水の不足を解決することに貢献する、再生可能・低コストの多孔質浄水フィルター用セラミックスを開発することを

目的とした。より具体的には、代表者らがこれまで開発してきた「三次元ネットワーク型多孔質セラミックス」を応用し、従来の塩素殺菌では除去が難しいクリプトスポリジウム等の微細な原虫等(数ミクロン径)を除去可能な細孔構造を有し、一般家庭で簡便に再生可能な多孔質浄水フィルターの試作を目指した。多孔質セラミックスの素材としては、機械的特性や化学的安定性に優れるスピネル( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )を用いることとした<sup>3)</sup>。

## 2. 実験方法

MgO 源として塩基性炭酸マグネシウム(ハイドロマグネサイト  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (99.9% purity, Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd., Japan)を、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  源として  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.99%, TM-D, Taimei Chemicals Co.Ltd.)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (99.9%, Kojundo Chemical Laboratory Co. Ltd., Japan) および  $\text{AlOOH}$  (Taimei Chemicals Co. Ltd, Japan) を用いた。 $\text{AlOOH}$  に関しては、 $0.1\mu\text{m}$  と  $0.7\mu\text{m}$  の粒径の異なる 2 種類の粉末を用いた。Table 1 のように試料を命名し、焼成後の組成が  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  となるような 4 種類の混合粉末を作製した。

Table 1 Name of mixed powder by raw materials.

Sample name (mixed powder)	Raw materials	
	Mg	Al
MgAl- $\alpha$	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.18 $\mu\text{m}$ )
MgAl-01	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOOH}$ (0.1 $\mu\text{m}$ )
MgAl-07	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{AlOOH}$ (0.7 $\mu\text{m}$ )
MgAl- $\gamma$	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2-3 $\mu\text{m}$ )

4 種類の混合粉末は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  原料粉末と MgO 原料粉末をモル比 1:1 で湿式ボールミルで 24 時間混合した後、乾燥器で乾燥させた。その後、金型を用いてこれらの混合粉末を 12 MPa, 1 min で一軸加圧することで、15mm  $\Phi$  の成形体を作製した。成形体を 1200、1400 および 1600 $^\circ\text{C}$  で 2 時間保持することで、多孔質  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  セラミックスを得た。また、濾過試験を行うために同様な方法で 32mm $\Phi$  の成形体から多孔質  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  セラミックスを得た。

浄水試験については、Fig. 1 のような濾過試験器を作製し、デッドエンド方式でろ過試験を行った。懸濁液は  $0.7\mu\text{m}$  の  $\text{AlOOH}$  粉末(Boehmite (C06), Taimei Chemicals Co.Ltd, Japan)を分散剤(Sodium polyacrylate, T-50, Toagosei Group, Japn)により分散させたコロイド溶液を用いた。作製したフィルターを浄水フィルターとして用いる際、分離対象となる細菌類のサイズを考慮し、50%径  $0.7\mu\text{m}$  の  $\text{AlOOH}$  コロイド溶液を使用した。さらに、濁度計 portable turbidity meter (TN100R, EutechInstruments, Singapore)を用いて、濾過前後の濁度を測定することでフィルター機能を評価した。また、フィルター再利用性については、作製した  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ペレットサンプルで微細なカーボン粒子が分散したインディアンインク(墨汁)を濾過し、濾過後の  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ペレットサンプルを 1000 $^\circ\text{C}$  で煅焼することで検討した。

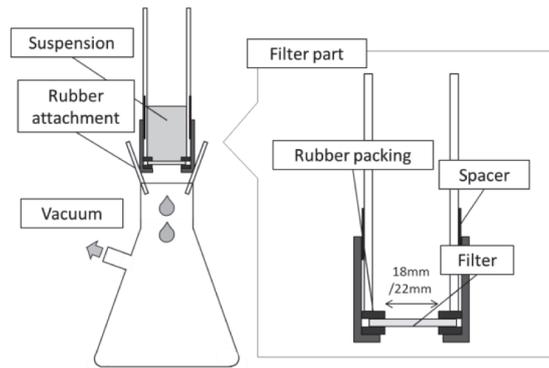


Fig. 1 Filtration device set-up (Elsevier の許可を得て、文献 3 より転載).

### 3. 結果と考察

Fig. 2 に 1400°C で焼結した試料の破断面の微構造観察の結果を示す。MgAl- $\alpha$  および MgAl-07 はサブミクロンサイズの  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粒子から構成された微細な構造を有していた。

MgAl-01 では、ペーマイト微粒子 ( $0.1\ \mu\text{m}$ ) の原料粉末中の強い凝集を反映して、さまざまなサイズの二次粒子を含む  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  から構成されていた。また、MgAl- $\gamma$  では、やや大きなサイズの  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  から構成されており、やはり出発原料である  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の粒径を反映した微構造が得られた。このように、最終的な多孔質  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  セラミックスの粒径は、出発原料の粒径に依存することが明らかとなった。

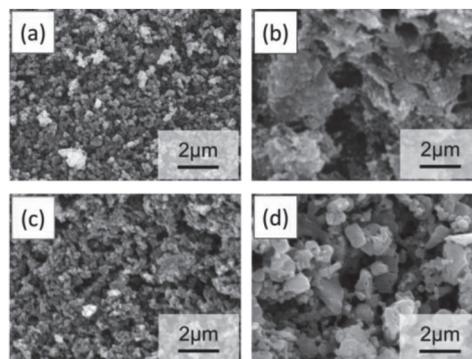


Fig. 2 SEM images of the fracture surface of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples reactively sintered at 1400°C : (a) MgAl- $\alpha$ , (b) MgAl-01, (c) MgAl-07 and (d) MgAl- $\gamma$  (Elsevier の許可を得て、文献 3 より転載).

濾過試験は 1400°C で焼結した多孔質  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  フィルター (厚み約 1.5-1.8 mm) を用いて行った。Fig. 3 に作製した多孔質フィルターを用いた濾過前後の濁度および pH 測定の結果を示す。MgAl- $\alpha$  サンプルは圧縮強度が  $6.3 \pm 1.8\ \text{MPa}$  と小さく、機械的強度が不十分なため、減圧中に割れたものの、それ以外の試料では良好な濾過性能が示された。MgAl-01 では、濾過後の濁度が 0.254 NTU となり、日本の飲料水の水質基準である 2 NTU を満たす良好な結果が得られた。デッドエンド型の対称膜での分離試験のため、濾過速度についてはまだまだ改善の余地があるものの、細菌類の濾過に必要な基本性能は有していることが示された。参考として、Table 2 に水銀圧入法で測定した多孔質セラミックスの細孔径を、また Fig. 4 に濾過試験前後のフィルターの微構造を示す。

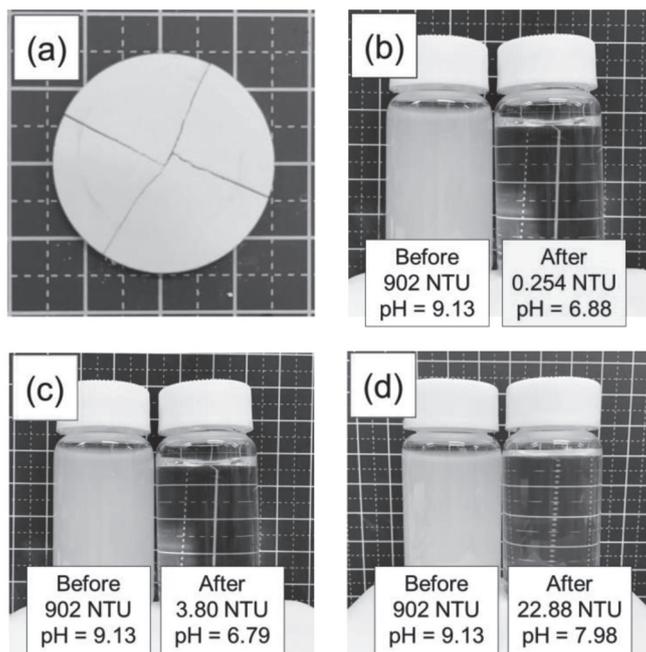


Fig. 3 Turbidity and pH measurements using porous samples sintered at 1400°C : (a) MgAl-*a* sample was broken during filtration due to insufficient mechanical strength. (b) - (d) Suspensions before and after filtration: (b) MgAl-01, (c) MgAl-07 and (d) MgAl- $\gamma$  (Elsevier の許可を得て、文献 3 より転載)

Table 2 Mercury porosimetry analysis for porous MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples.

Sample name	Sample mass [g]	Total pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Specific surface area [m <sup>2</sup> /g]	Average pore diameter [nm]	Mode pore diameter [nm]	Median pore diameter [nm]
MgAl-01	0.4788	0.250	10.45	93.97	660.00	142.80
MgAl-07	0.4618	0.466	18.43	98.81	211.10	191.60
MgAl- $\gamma$	0.4533	0.490	6.47	300.80	666.70	595.90

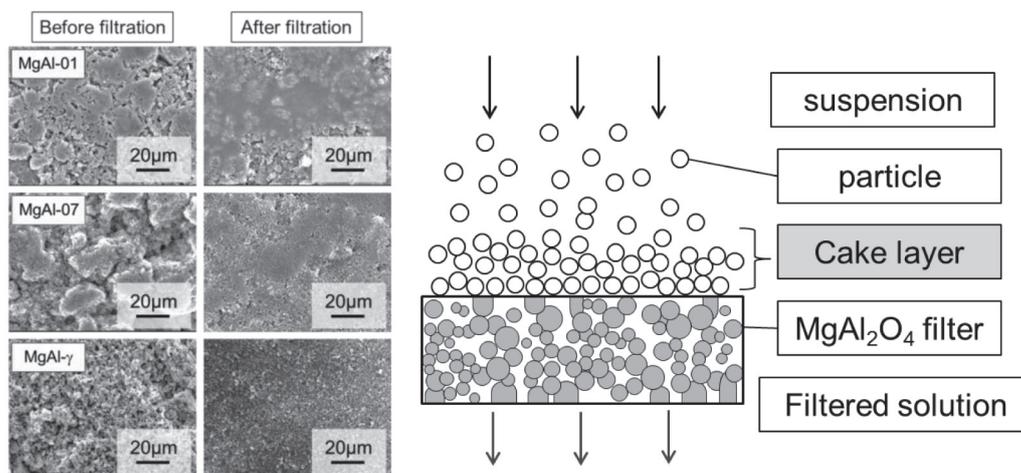


Fig. 4 SEM micrographs on the filter surface before and after the filtration. (Elsevier の許可を得て、文献 3 より転載)。

最後に、一般家庭での利用を想定し、簡便なフィルター再生テストを行った。Fig. 5に再生試験の様態と、その前後での構成相を示す。有機物の濾過を想定し、大気中での仮焼により再生を行ったところ、外形やスピネル結晶相に変化は見られず、フィルターとしても再度機能することを確認することができた。

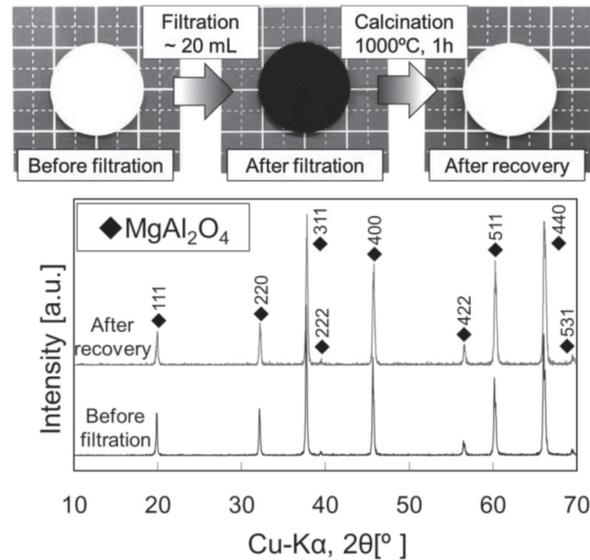


Fig. 5 Filtration of Indian ink (colloidal carbon suspension) using the sample sintered at 1400°C from the MgAl-01 mixed powder, and filter recovery test by the calcination at 1000°C for 1h (Elsevier の許可を得て、文献3より転載)。

#### 4. 結論

本研究では、反応焼結法を用いて制御された細孔構造を有する多孔質  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  フィルターを作製し、細菌類と同等のサイズを有する模擬粒子を濾過する試験を実施した。適切な出発原料を選択することで、濁度や pH については日本の厳しい水質基準もクリアできる程度の良好な結果が得られており、結晶粒の形態制御<sup>4)</sup>や多層膜化<sup>5)</sup>により、さらなる性能向上が期待される。今後、本研究の成果が、発展途上国の人々の QOL (生活の質) の改善に少しでも貢献できれば幸いである。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成 28 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。また、本研究は、大学院生の鎌戸耀子さんと福井和輝君の両名(2019年3月修了)が中心となって実験を進めたものであり、この2名の多大な貢献に深く感謝する。

#### 6. 参考文献

- 1) <http://www.unicef.or.jp/special/water/life.html> (2019年4月4日確認)
- 2) <http://www.puremadi.org/> (2019年4月4日確認)
- 3) Y. Kamato and Y. Suzuki, "Reactively sintered porous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  for water-purification filter with controlled particle morphology," *Ceram. Int.*, 43, 14090-14095 (2017).

- 4) K. Fukui and Y. Suzuki, "Reactive sintering and particle morphology control of  $\beta$ -alumina based water-purification filters," *J. Mater. Sci.*, 53 [2] 1005-1013 (2018).
- 5) Y. Kamato, Y. Suzuki, "Reactive synthesis of porous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  membranes on a macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based ceramic tube toward cross-flow ultrafiltration," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 127 [4] 267-271 (2019).